UEBER

ORTHOCYMOL

UND

EINIGE DERIVATE DESSELBEN.

—◇—

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HANS HANSEN

AUS WESEBYE BEI FLENSBURG.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FLENSBURG

BUCHDRUCKEREI VON L. P. H. MAASS.

1880.

Seinen Eltern

in dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0067

Zuerst Dumas, und von ihm unabhängig Delalande schieden aus dem Kampher einen aromatischen Kohlenwasserstoff ab, den Ersterer Camphogen, Letzterer Camphen nannte. Sie fanden beide, dass demselben die Formel $C_{20}H_{28}$ zukomme, und dass er, mit Schwefelsäure behandelt, eine neue Säure bilde, deren Barytsalz in Wasser löslich war.

Im Jahre 1840 stellten Gerhardt und Cahours aus dem Römisch-Kümmelöl einen Kohlenwasserstoff dar [1]), dem sie den Namen Cymen beilegten. Weitere Untersuchungen [2]) ergaben, dass derselbe mit dem von Dumas und Delalande isolirten Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch sei, da er bei der Behandlung mit Schwefelsäure dieselben Produkte lieferte. Von den beiden genannten Chemikern unternommene Oxydationsversuche führten zu keinem Resultate; erst Noad [3]), der 1847 die Untersuchung wieder aufnahm, wies nach, dass bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Säure von der Formel $HO,C_{16}H_7O_3 (= C_6H_4CH_3COOH)$ entstehe, welcher er den Namen Toluylsäure gab.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. XXXV, 309.
[2]) ebenda XXXVIII, 71, 101, 345.
[3]) ebenda LXIII, 287.

Nach Noad fand 1864 Schwanert[1]), dass bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure, oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, aus demselben Kohlenwasserstoff ausser der Toluylsäure noch Terephtalsäure entstehe. Endgültig ward die chemische Constitution desselben jedoch erst festgestellt, als es 1868 Fittig, Schäffer und König[2]) gelang, auf synthetischem Wege, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Propylbromid und Parabromtoluol, einen Kohlenwasserstoff darzustellen, der ganz dieselben Eigenschaften besass, wie der aus Römisch-Kümmelöl oder Kampher abgeschiedene Körper. Weitere Untersuchungen haben nun dargethan, dass die bisher bekannten Methylpropylbenzole, denen man später den Namen »Cymol« beilegte, unter einander identisch sind, dass die in ihnen enthaltene Propylgruppe normale Structur besitzt, und dass die beiden Seitenketten, die Methyl- und Propylgruppe, zu einander in der Parastellung stehen.

So nahe es nun auch lag, die andern nach der Kekulé'schen Theorie möglichen Isomeren des Cymols nach dem Vorgange Fittig's auf synthetischem Wege darzustellen, so war diese Arbeit bis jetzt doch nicht ausgeführt worden. Erst ganz neuerdings hat Jakobsen über ein die Isopropylgruppe enthaltendes Iso-Cymol Untersuchungen veröffentlicht und damit, die Folge einer neuen Reihe von Körpern eröffnet.

Auf Anregung des Herrn Professor Claus unternahm ich es, das Orthoderivat der Normalpropyl-

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII, 262.
[2]) ebenda CIL, 324.

verbindung darzustellen und die hauptsächlichsten Eigenschaften desselben zu studiren. Zu gleicher Zeit wurden im hiesigen Laboratorium von Herrn Stüsser über das bis jetzt ebenfalls unbekannte Metaprodukt Untersuchungen ausgeführt.

Die Darstellung des Orthomethyl-Normalpropylbenzols geschah nach der bekannten Fittig'schen Methode durch Synthese aus Normalpropylbromid und Orthobromtoluol in absolut wasser- und alkoholfreier aetherischer Lösung, bei Gegenwart von blankem Natrium.

Das zur Verwendung gekommene Normalpropylbromid wurde aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin rein bezogen; das Orthobromtoluol jedoch stellte ich selbst nach folgender mir von Herrn Professor Claus angegebenen Methode dar:

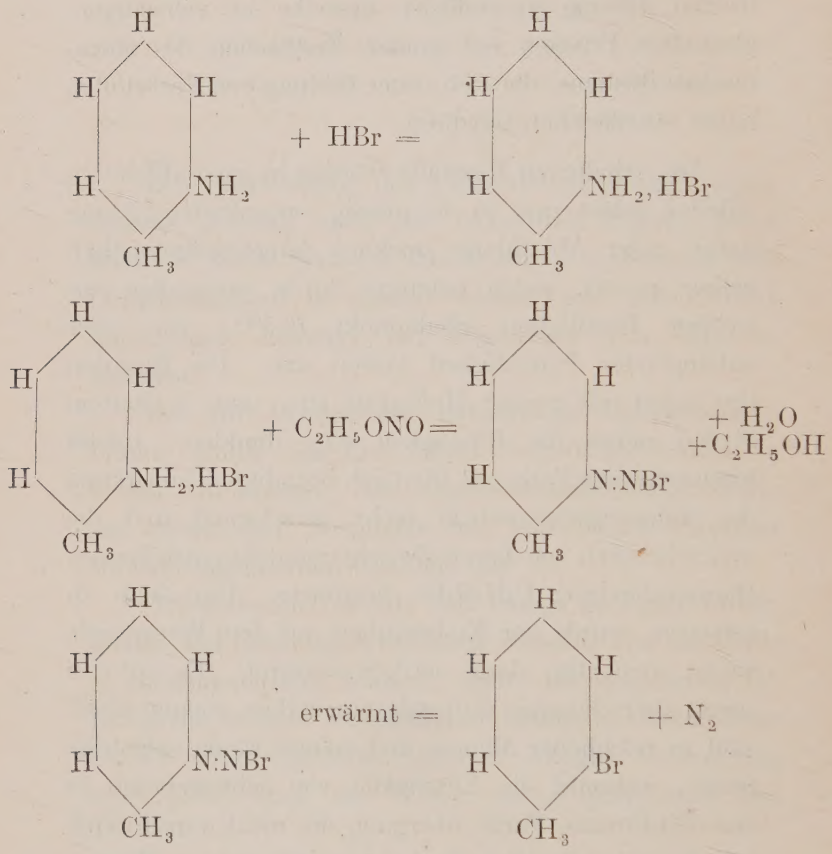
Orthotoluidin [1]) wurde mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure versetzt, und das theils in eisblumenartigen Massen, theils (bei langsamem Erkalten der weniger concentrirten Lösung) in sechsseitigen Säulen auskrystallisirte Salz zur völligen Vertreibung einer jeden Spur von Wasser scharf getrocknet und

[1]) Anm. Eine vorherige Prüfung des Orthotoluidins auf etwa beigemischtes festes Paratoluidin und Trennung der Beiden unterliess ich aus dem Grunde, weil Mann, der dasselbe von Kahlbaum bezogene Material der, nebenbei gesagt, sehr kostspieligen und zeitraubenden Reinigungsoperation unterwarf, in demselben nur verschwindende Spuren von Paratoluidin fand, und weil sich ferner bei der Darstellung des Orthobromtoluols, auch aus dem reinen Produkt, stets geringe Mengen von Parabromtoluol nebenher bilden, welche aus demselben zu entfernen sind. (siehe später.)

aus absolutem Alkohol unter möglichstem Abschluss der Luft umkrystallisirt. Aus dieser neutralen, alkoholischen Lösung krystallisirt dasselbe in vierseitigen, glashellen Prismen mit graden Endflächen des rhombischen Systems, die sich unter Bildung von Farbstoffen leicht oberflächlich oxydiren.

Die erhaltenen Krystalle wurden in ganz absolutem Alkohol gelöst, und zu der mässig concentrirten Lösung unter guter Abkühlung trockner Salpetrigsäureaethylaether gesetzt, welch Letzterer durch zweimalige vorsichtige Destillation (Siedepunkt 16,5°C.) von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit war. Die Reaktion trat sofort mit grosser Heftigkeit ein; unter lebhaftem Sieden nahm die Flüssigkeit eine dunklere, zuletzt braunschwarze Farbe an, die nach beendigter Einwirkung des Salpetrigsäureaethers nicht verschwand und die wahrscheinlich von der als Zwischenprodukt entstehenden Diazoverbindung $C_7H_7N_2Br$. herrührte. Um diese zu zersetzen, wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade zuerst vorsichtig, dann stärker erwärmt. Es entwich zuerst überschüssiger Salpetrigsäureaether, sodann Stickstoff in reichlicher Menge, und zuletzt wenig salpetrige Säure, während die Flüssigkeit von schwarzbraun in eine lichtbraune Farbe überging, die nicht verschwand, und die wahrscheinlich der Anwesenheit geringer Mengen von Phenolen zuzuschreiben ist, deren Entstehen das bei der Einwirkung von Salpetrigsäureaether auf bromwasserstoffsaures Orthotoluidin sich bildende Wasser, und schon die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs der Luft während des Processes bedingen dürfte.

Der Gang der Darstellung in Formeln ausgedrückt, würde kurz folgender sein:



Das in der alkoholischen Lösung [1]) befindliche Orthobromtoluol wurde durch Zusatz von Wasser als

[1]) Anm. Mann (Dissert. 1878. Freiburg), welcher Orthobromtoluol durch Einleiten von salpetriger Säure in die wasserfreie alkoholische Lösung von bromwasserstoffsaurem Orthotoluidin darstellte, hat beobachtet, dass nach der Umsetzung des Toluidinsalzes sich

braunes, schmutziges Oel ausgefällt, mittelst Scheidetrichter vom überstehenden, wasserhaltigen Alkohol getrennt und, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, aus einem Fraktionskolben über der Lampe destillirt. Die Ausbeute entsprach jedoch nicht der Erwartung. Ein Theil destillirte bei 183°C., dem Siedepunkte des Orthobromtoluols über, der grösste Theil erwies sich als aus höher siedenden Produkten bestehend, und zuletzt trat gänzliche Verkohlung des Kolbeninhalts ein.

Bei weiterer Darstellung von Orthobromtoluol wurde die Ueberführung in die Diazoverbindung in kleinen Portionen unternommen, und das nach der Zersetzung derselben durch Wasser ausgefällte Oel mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die harzigen Produkte zurückbleiben. Das mit hinübergerissene, noch etwas gelblich gefärbte Orthobromtoluol konnte nun, vom Wasser getrennt, gefahrlos der weitern Fraktionirung über der Lampe ausgesetzt werden. Die Ausbeute war hier eine bessere, kam jedoch lange nicht der theoretischen Menge gleich; der grösste Theil zeigte sich auch hier als ein viel höher siedendes Produkt.

An reinem, bei 183°C. (uncorr.) siedendem Orthobromtoluol wurde nach mehrmaliger Fraktion mit dem

---

die Flüssigkeit in zwei Schichten theilte, von denen die untere alles Bromtoluol neben wenig Alkohol enthielt. Ich habe diese Beobachtung nie gemacht, und auch bei der von Stüsser vorgenommenen Darstellung von Metabromtoluol nach der Methode von Mann ist, soviel mir bekannt, diese Erscheinung nicht eingetreten: es blieb in beiden Fällen das Bromtoluol im Alkohol gleichmässig gelöst.

Linnemann'schen Aufsatz des von 181 bis 185°C. übergehenden Destillats gewonnen:

Bei Versuch I., aus 150 gr. Orthotoluidin 16 gr. Orthobromtoluol;

bei Versuch II., aus 150 gr. Orthotoluidin 51 gr. Orthobromtoluol.

Ich erhielt so aus 300 gr. Orthotoluidin nur 67 gr. reines Orthobromtoluol, während die theoretische Ausbeute ungefähr 500 gr. beträgt.

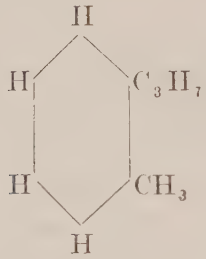
Das reine Orthobromtoluol ist, wie bekannt, eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, in welchem das Bromatom so fest gebunden ist, dass der Körper von blankem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, während das Para- und Metabromtoluol leicht dadurch zersetzt werden, indem Bromnatrium und Para- resp. Metaditolyl entsteht. Ich habe so das Orthoprodukt nach der von Longuinine[1]) angegebenen Methode, die auf obige verschiedene Eigenschaften der drei isomeren Bromtoluole basirt, unter dreifacher Verdünnung mit absolutem Aether durch Stehenlassen und mehrmaligem Umschütteln mit blankem Natrium, bis ein frisch hineingeworfenes Stückchen auch nach längerer Zeit seine blanke Oberfläche nicht verlor, von etwa durch sekundäre Reaktion beigemischtem Parabromtoluol befreit. Der nachherige Verlust war ein äusserst geringer.

Ein fernerer Versuch, in einer völlig gesättigten Salzsäurelösung Orthotoluidin aufzulösen, und durch

[1]) Berl, Ber. 1871, pag. 453.

Zusatz von Salpetrigsäureaether (bei sehr starker Abkühlung, um das Entweichen zu grosser Mengen Salzsäuregases, und dadurch die oxydirende Wirkung des durch das Gas gebundenen, und so unwirksam gemachten Wassers zu verhindern), das billigere Orthochlortoluol darzustellen, gab zwar bessere Resultate, und noch bessere ein anderer, bei welchem absoluter Alkohol als Lösungsmittel für das Salzsäuregas angewendet wurde. Es zeigte sich jedoch bei der späteren Synthese des Orthomethyl-Normalpropylbenzols das Orthochlortoluol unverwendbar, da das Chloratom in demselben so fest gebunden ist, dass es dem Angriffe blanken Natriums beim Siedepunkte des Aethylaethers vollen Widerstand entgegensetzt, und daher die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ungefähr gleich Null war. Ich kehrte daher zur Darstellung des Letzteren aus Orthobromtoluol nach der angegebenen Methode zurück.

Orthomethyl-Normalpropylbenzol.



60 gr. Orthobromtoluol wurden in Portionen von 20 gr. mit je 20 bis 25 gr. Normalpropylbromid, 60 gr. trocknem Aethylaether (Letzterer durch successive Behandlung mit Wasser, geglühtem Kochsalz, Chlorcalcium und Natrium von Alkohol und Wasser durchaus befreit) und einem Ueberschuss von blankem Natrium in einen Kolben gebracht und mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbunden. Die Reaktion, deren sofortiges Eintreten man wegen der Anwesenheit der Halogenverbindung eines fetten Kohlenwasserstoffs gewärtigen sollte, tritt erst nach längerem Stehen ein, wie dies auch Fittig in einem ähnlichen Falle angiebt[1]), bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit. Ich habe zwischen dem Mengen der Bestandtheile und dem Eintritt der Reaktion Zeiträume von 1/4 bis 3 Stunden beobachtet.

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXXIV, 278.

Hat die Reaktion einmal ihren Anfang genommen, so steigert sie sich rasch zu grosser Heftigkeit und muss durch Abkühlung auf ca. 8 bis 10°C. zu regelmässigem Verlauf gebracht werden. Es ist diese Temperatur für die Bildung des Kohlenwasserstoffs die geeignetste; bei weiterer Abkühlung, bei welcher die Reaktion sehr langsam geht, resp. ganz aufhört, und andererseits bei höherer Temperatur und lebhafterem Verlauf findet grossentheils Bildung von Hexan statt, während ein beträchtlicher Theil des Orthobromtoluols im ersten Falle gar nicht angegriffen wird, im zweiten aus demselben vorzugsweise mit harzartigen Produkten untermengtes Orthoditolyl zu entstehen scheint.

Das Orthobromtoluol, welches bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur für sich von blankem Natrium nicht angegriffen wird, scheint erst durch die Reaktion des Natriums mit Propylbromid in Mitleidenschaft gezogen zu werden. Bei zu langsamem Gang der Reaktion dürfte die Anregung eine zu geringe sein, bei zu raschem werden durch die stärkere Bewegung der Flüssigkeit sich dem Angriffe des Natriums stets neue Moleküle des Propylbromids darbieten, und so in beiden Fällen das Orthobromtoluol erst gegen Ende der Reaktion, resp. gar nicht zur Umsetzung kommen, wodurch sich die obigen Resultate der verschieden rasch geleiteten Umsetzungsprocesse erklären liessen.

Nachdem bei der Temperatur von 8 bis 10°C. keine Einwirkung mehr stattfand, zeigte es sich, dass noch ein kleiner Theil Orthobromtoluol unzersetzt geblieben war, der selbst bei mehrtägigem Erwärmen des

Kolbeninhalts am Rückflusskühler bis zum Siedepunkte des Aethylaethers nicht zur Umsetzung gebracht werden konnte. Die aetherische, schwach gelbliche Lösung wurde deswegen abfiltrirt, und nachdem der aus Bromnatrium und überschüssigem Natrium bestehende blaugraue Rückstand mit absolutem Aether rein ausgewaschen war, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende, gelblich gefärbte Oel am Linnemann'schen Aufsatz überdestillirt, und der bis 100°C. übergehende kleinere Theil, zum grössten Theil aus Hexan bestehend, für sich aufgefangen. Das Uebrige wurde, um alles Brom zu entfernen, mit blankem Natrium bis zum Schmelzen des Natriums (ca. 100°C.) erhitzt. Nach mehrstündiger Einwirkung gab eine Prüfung auf Brom mit der Kupferoxydperle keine Reaktion mehr, und es wurde nun die bromtoluolfreie Flüssigkeit der weiteren Destillation am Linnemann'schen Aufsatz unterworfen. Die Temperatur stieg von 100°C. langsam bis 181—182°C., bei welcher dieselbe längere Zeit constant blieb, und welche als Siedepunkt dem Orthomethyl-Normalpropylbenzol wol eigen sein dürfte, da sie der Regel entspricht, dass die, die Seitenketten in der Orthostellung führenden, aromatischen Kohlenwasserstoffe meist einige Grade höher sieden, als die entsprechenden Paraverbindungen, welch Letztere des Methylpropylbenzols nach verschiedenen Angaben bei 175°C. übergeht.

Aus den vorhin erwähnten 67 gr. Orthobromtoluol wurden nach zehn- bis zwölfmaliger Fraktionirung des Reaktionsproduktes 32 gr. des synthetischen Kohlenwasserstoffs erhalten, während die theoretische Ausbeute ca. 52 gr. beträgt.

Der Kohlenwasserstoff, den ich nach der eingeführten Bezeichnungsweise von Professor Claus forthin mit dem Namen »Orthocymol« bezeichnen werde, zeigt sich als eine farblose, stark lichtbrechende, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verdunstende Flüssigkeit von spec. Gew. 0,890 bei 15°C., starker Beweglichkeit und angenehm tannenharzähnlichem Geruch. In Wasser ist er nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Die Analyse ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff folgende Resultate:

I.

0,1673 gr. Orthocymol lieferten
0,5482 gr. CO_2 = 89,36 % C.
0,1610 gr. H_2O = 10,74 % H.

II.

0,2332 gr. Orthocymol ergaben
0,7645 gr. CO_2 = 89,408 % C.
0,2275 gr. H_2O = 10,850 % H.

Der Formel $C_{10}H_{14}$ entsprechen die Procentzahlen
C = 89,552 %
H = 10,448 %.

Zwei Dampfdichtebestimmungen, welche ich nach der Hofmann'schen Methode ausführte, hatten folgendes Ergebniss:

I.

0,0334 gr. Substanz erfüllten bei
15°C. Zimmertemperatur,
182°C. Badtemperatur (Anilindampf),

52 Ctm. Quecksilbersäule (10 Ctm. nicht vom Dampf umspült),

und 734 mm Barometerstand,

einen Raum von 33,2 cc., wonach sich die Dampfdichte zu 66,68 berechnet.

II.

0,0334 gr. Substanz erfüllten bei

16°C. Zimmertemperatur,

182°C. Badtemperatur,

52,3 Ctm. Quecksilbersäule (10 Ctm. nicht im Dampf),

und 734 mm Barometerstand,

einen Raum von 33 cc., entsprechend einer Dampfdichte von 66,89.

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten das Molekulargewicht des Orthocymols zu 133,36 resp. 133,78, welche Zahlen wol zur Genüge die Formel $C_{10}H_{14}$, deren Dampfdichte 67 und deren Molekulargewicht 134 beträgt, bestätigen.

Orthocymol und verdünnte Salpetersäure.

Bei der langsamen Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liesse sich die Bildung von Orthotoluylsäure erwarten, indem von den beiden Seitenketten nur die, die grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen enthaltende Propylgruppe zur Umsetzung gelangt und zur Carboxylgruppe oxydirt wird. Eine bei energischer Einwirkung glatt weiter gehende Oxydation zu Phtalsäure dürfte kaum zu erwarten sein, da nach der Erfahrung die Orthoverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe in dem Falle als Zwischenprodukt Benzol geben, welches weiter sich zu Terephtalsäure oxydiren würde.

5 gr. Kohlenwasserstoff wurden mit 50 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und dem dreifachen Volumen Wasser in einen Kolben zusammengebracht und am Rückflusskühler auf dem Sandbade 36 Stunden zu ganz gelindem Sieden erhitzt. Die oxydirende Wirkung der Salpetersäure schien keine sehr grosse zu sein, da sich nur geringe Mengen von salpetriger Säure entwickelten. Das auf der Oberfläche schwimmende Oel nahm dagegen allmählig eine weisslich gelbe Farbe und dickerflüssige Consistenz an und sank in Tropfen zu Boden, während auch die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erschien.

Das schwere, weissgelb gefärbte Oel wurde nach dem Trennen von der überschüssigen Salpetersäure mit kohlensaurem Natron gewaschen. Ein Theil löste sich unter Entwicklung von Kohlensäure, während ein eidotter-

gelber, öliger Körper zurückblieb, welcher nach längerem Stehen, jedoch ohne krystallinische Struktur zu zeigen, fest wurde, den charakteristischen Geruch der aromatischen Nitrokörper zeigend, wahrscheinlich aus solchen bestand.

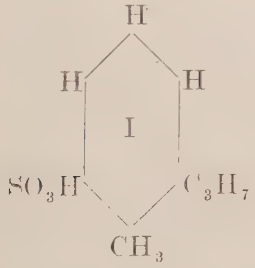
Aus der Lösung mittelst kohlensaurem Natron wurde mittelst Salzsäure in geringer Menge ein krystallinischer Körper gefällt, der in heissem Wasser sehr schwer löslich war, sich beim Erkalten der Lösung amorph ausschied und ohne zu schmelzen sublimirte, also die Eigenschaften der Terephtalsäure zeigte.

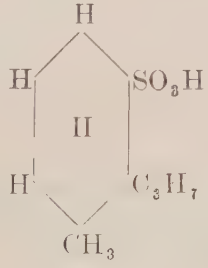
Die von dem schweren Oel abgegossene Flüssigkeit schied nach dem Erkalten in sehr minimaler Menge glänzende Nädelchen aus, welche vorsichtig gesammelt und mittelst Fliesspapier getrocknet wurden. Sie schmolzen bei ca. 100°C., während der Schmelzpunkt der Orthotoluylsäure, die ebenfalls in glänzenden Nädelchen krystallisirt, bei 102°C. liegt.

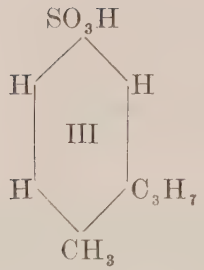
Weitere Bestimmungen dieses letzten Körpers konnte ich nicht vornehmen, da die erhaltenen Krystalle kaum für die Schmelzpunktsbestimmungen ausreichten. Ich glaube mich aber überzeugt halten zu dürfen, dass hier wirklich Orthotoluylsäure vorliegt, und daher beschloss ich, die Oxydationsvorgänge nicht weiter zu verfolgen, da mir nach der Darstellungsweise des Orthocymols, und nach den Eigenschaften der, wenn auch nur geringen Mengen obigen Oxydationsproduktes weitere Zweifel, dass hier wirklich ein Orthoprodukt vorliegt, nicht gerechtfertigt erschienen.

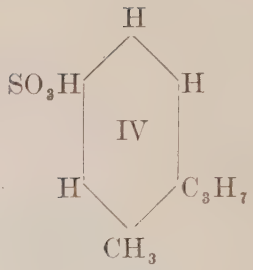
Von den aus verschiedenen Rohsubstanzen dargestellten Cymolen sind als charakterisirende Verbindungen vornehmlich die Sulfonsäuren und deren Salze beschrieben, welche am besten die ungleichen Eigenschaften der in ihrem physikalischen Verhalten fast gleichen, nur in den Siedepunkten differirenden Kohlenwasserstoffe hervortreten lassen. Um nun, was mir vor der Hand als die Hauptsache erscheinen musste, eine Parallele zwischen dem schon lange bekannten Paracymol, dem Metacymol von Claus und Stüsser und meinem Orthocymol ziehen zu können, beschloss ich, denselben Weg inne zu halten, und vorerst die Sulfonsäure und deren Derivate zu studiren.

Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass, wenn man den Isomerieverhältnissen am Benzolkern Rechnung trägt, vier verschiedene Sulfonsäuren, die sich mehr oder weniger von einander unterscheiden, entstehen können, und deren Molekulargruppirung folgende Formeln versinnlichen:









Nun wird allerdings bis jetzt von allen Forschern übereinstimmend angegeben, dass bei der Sulfonirung des Paracymols stets nur eine Sulfonsäure entstehe; da aber die Lage der Sulfongruppe in den beiden möglichen isomeren Sulfonsäuren des Paracymols neben einem angelagerten Kerne der Fettreihe ihrer Natur nach fast die gleiche ist, so ist es nicht ausgeschlossen, dass die beiden Körper in ihren Eigenschaften sehr wenig von einander differiren *).

Eine wesentlich andere Gruppirung der Seitenketten lässt sich, wie aus obigen Formeln ersichtlich, im Orthocymol in zwei Fällen annehmen. Die Körper I. und II. haben, wie die Sulfonsäuren des Paracymols, die Sulfongruppe direct neben einer fetten Seitenkette liegen und dürften unter sich mehr Aehnlichkeit besitzen, als mit den Körpern III. und IV., die unter einander wieder keine grossen Eigenschaftsdifferenzen erwarten lassen.

Es schien mir also nicht unwahrscheinlich, dass, wenn auch nicht alle vier möglichen Isomeren neben

*) Anm. Es ist in der That im hiesigen Laboratorium neuerdings von den Herren Professor Claus und Cratz nachgewiesen worden, dass bei der Sulfonirung des Paracymols zwei isomere Sulfonsäuren entstehen.

einander, so doch wenigstens mehr als eins derselben entstehen würden, deren Trennung ich den sonst bekannten Thatsachen gemäss am besten durch fraktionirte Krystallisation der Salze, event. der Barytsalze zu erreichen hoffte. Ferner lag der Gedanke nicht fern, dass, wenn sich die obige Voraussetzung als richtig erweisen würde, es von der speciellen Leitung des Sulfonirungsprocesses abhängen dürfte, ob die eine oder die andere Säure in vorwiegender Menge entstehen würde, wie dafür die Bildungen der Sulfonsäuren des Naphtalins, des Phenols etc. schlagende Beispiele liefern. In der That haben sich, wie später gezeigt werden wird, diese Annahmen vollkommen bestätigt.

Orthocymolsulfonsäure:

$C_{10}H_{13}SO_3H$.

15 gr. Kohlenwasserstoff wurden in einer Kochflasche mit 50 gr. starker, nicht rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Es fand sofort eine sichtbare Einwirkung statt, indem sich die untere Schwefelsäureschicht beim Schütteln färbte. Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad löste die Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff rasch zu einer homogenen, dunkelbraunen, klaren Flüssigkeit, die auch beim Erkalten nicht erstarrte. Der Geruch des Kohlenwasserstoffs war nach der Auflösung gänzlich verschwunden. Die Lösung wurde jetzt in eine genügend grosse Menge Wasser langsam gegossen, so dass keine bedeutende Erwärmung eintrat; dabei trennte sich die Flüssigkeit, wie das auch Jakobsen bei der Darstellung der Sulfonsäure des Paracymols angiebt, in zwei Schichten, von denen die obere, dunkler gefärbte eine concentrirtere Lösung der Sulfonsäure ist; diese wurde nun mit reinem, kohlensaurem Baryt neutralisirt, der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt abfiltrirt und ausgewaschen, und die fast farblose Lösung des sulfonsauren Baryts zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten der Lösung setzte sich am Boden der Schale zuerst eine Krystallkruste von schön perlmutterglänzenden, sternförmig vereinigten

Blättchen ab, deren sich bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge noch eine weitere kleine Menge absetzte.

Die weitaus überwiegende Menge des gebildeten Salzes bildet jedoch eine nicht krystallisirende, im feuchten Zustand fadenziehende, leimartige Masse, welche sich nach längerem Trocknen über Schwefelsäure zu einem staubigen Pulver zerreiben lässt. Ein drittes, noch anders charakterisirtes Barytsalz war nicht vorhanden.

Nachdem so der Beweis geführt war, dass wenigstens zwei verschiedene Säuren entstehen, unternahm ich es, zu versuchen, ob nicht bei verschieden inne gehaltener Temperatur die eine oder die andere Säure vorzugsweise, vielleicht noch eine dritte und vierte entstehe. Zu dem Ende stellte ich folgende drei Parallelversuche an:

Versuch I.

Zwei gr. Orthocymol wurden mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach ca. einer halben Stunde hatte der Kohlenwasserstoff, der sich somit verhältnissmässig leicht sulfoniren lässt, mit der Schwefelsäure eine homogene Flüssigkeit gebildet, mit der jetzt nach oben angegebener Weise verfahren wurde. Die Ausbeute an Barytsalz betrug:

1) an krystallisirtem Salz . . . . . 1,84 gr.
2) an nicht krystallisirendem Salz . . . 1,46 gr.

Sa. 3,30 gr.

Versuch II.

Weitere zwei gr. wurden auf dem Wasserbade bei ca. 80°C. mit ebensoviel von derselben Schwefelsäure

behandelt. Die Lösung war dunkler gefärbt, als bei Versuch I., und lieferte an Barytsalz:

1) an krystallisirtem Salz . . . . . 0,9 gr.
2) an nicht krystallisirendem Salz . . . 2,4 gr.

Sa. 3,30 gr.

Versuch III.

Die Schwefelsäure wurde im Luftbade an einem kurzen Rückflusskühler auf ca. 180°C., der Siedetemperatur des Orthocymols, erhitzt, und dann zwei gr. des Letzteren durch den Kühler, der das Entweichen von Cymoldämpfen verhindern sollte, in die heisse Schwefelsäure laufen gelassen, und der Kühler mit Schwefelsäure nachgespült. Die Lösung erfolgte fast momentan. Die Flüssigkeit, welche sich beinahe schwarz gefärbt hatte, lieferte an sulfonsaurem Baryt:

1) an krystallisirtem . . . . . 0,76 gr.
2) an nicht krystallisirendem . . . . . 3,04 gr.

Sa. 3,80 gr.

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten die unzweifelhafte Thatsache, dass die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Säuren verschiedene sind. Die Säure, welche das krystallisirende Salz bildet, entsteht, wie obige Zahlen beweisen, vorwiegend in niederer; die, das amorphe Barytsalz liefernde, in höherer Temperatur, und daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass bei besonders günstig innegehaltenen Bedingungen nach der einen oder andern Seite diese oder jene Säure fast ausschliesslich entstehen wird.

Meine Hoffnung, noch weitere isomere Säuren in Form ihrer Barytsalze isoliren zu können, hat sich nicht

erfüllt, es scheinen blos diese zwei sich zu bilden; und ebenso scheint sich bei der einfachen Behandlung des Orthocymols mit nicht rauchender Schwefelsäure, selbst in höherer Temperatur, die Reaktion auf die Bildung von Monosulfonsäuren zu beschränken.

Die geringere Gesammtausbeute an Barytsalz bei Versuch I. und II. glaube ich dadurch erklären zu können, dass während der Dauer der Sulfonirung, wenn dieselbe im offenen Kolben vorgenommen wird, ein Theil des Orthocymols verdunstet ist, was, wie angegeben, mit ziemlicher Leichtigkeit geschieht.

Weitere Versuche in dieser Richtung habe ich nicht unternommen, da mir die geringen Ausbeuten an Kohlenwasserstoff die möglichste Sparsamkeit zum Gesetz machten.

Die beiden Sulfonsäuren selbst, die ich theils aus den Barytsalzen durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, theils aus den Kupfersalzen durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Freiheit setzte, bilden syrupartige braune Flüssigkeiten, die sich durch Thierkohle sehr schwer entfärben lassen, die unter einander keine physikalischen Verschiedenheiten zeigen, und sich in Wasser in jedem Verhältniss lösen. Krystallisirt konnte keine derselben erhalten werden, specielle Analysen liegen aus dem Grunde von denselben nicht vor.

Ich werde in der Folge nach dem Vorgange von Claus die Säure, welche das krystallisirende Barytsalz bildet, als α Säure, die andere als β Säure bezeichnen.

α Orthocymol-sulfonsaurer Baryt.

Das Barytsalz der α Säure, welches auf die oben angegebene Weise erhalten wurde, krystallisirt, wie gesagt, sehr schön in grossen perlmutterglänzenden Blättchen: In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

100 Theile der bei 16°C. gesättigten Lösung hinterliessen an trocknem Salz:

I. 2,11 Theile. II. 2,08 Theile.

Zwei Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,3108 gr. des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes verloren bei 150°C. 0,0099 gr. H_2O, entsprechend 3,11 % H_2O.

II. 0,3550 gr. verloren ebenso 0,0107 gr. H_2O, entsprechend 3,01 % H_2O.

Die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ verlangt einen Wassergehalt von 3,09 %, es krystallisirt demnach das Salz mit einem Molekül Wasser.

Zur Bestimmung des Barytgehaltes wurden die beiden obigen entwässerten Salzmengen im Porcellantiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure geglüht. (Ich will hier gleich bemerken, dass sämmtliche von mir

dargestellten Salze beider Säuren mit stark russender Flamme verbrennen.) Es hinterliessen:

I. 0,3081 gr. wasserfreies Salz 0,1281 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0753 gr. Ba oder 24,44 % Ba.

II. 0,3016 gr. wasserfreies Salz 0,1255 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0738 gr. Ba oder 24,46 % Ba.

Die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ verlangt 24,33 % Ba.

β Orthocymol-sulfonsaurer Baryt.

Das Salz der β Orthocymol-Sulfonsäure konnte, wie angegeben, aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden, es bildet stets eine gelbliche, leimartige Masse, die sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einem staubigen Pulver zerreiben lässt, welches mit ziemlicher Begier Wasser anzieht. Da dasselbe fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich ist, konnten Löslichkeitsbestimmungen mit demselben nicht vorgenommen werden. Bei 200°C., bei welcher Temperatur schwache Bräunung eintritt, verloren, vorher über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet:

I. 0,6521 gr. des Salzes 0,0296 gr. H_2O, entsprechend 4,54 % H_2O.

II. 1,2669 gr. des Salzes 0,0595 gr. H_2O, entsprechend 4,69 % H_2O.

Das Salz scheint also 1½ Moleküle Wasser, welche einem Procentsatz von 4,57 entsprechen, fest zurückzuhalten, es würde demselben demnach die Formel $(\mathbf{C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O}$ zukommen.

Zwei Barytbestimmungen der obigen beiden entwässerten Salzmengen der β Säure ergaben folgende Resultate:

I. 0,6225 gr. wasserfreies Salz hinterliessen 0,2561 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,151 gr. Ba oder 24,26% Ba.

II. 1,2074 gr. hinterliessen 0,494 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,291 gr. Ba oder 24,14 % Ba.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes ($C_{10}H_{13}SO_3$) Ba : 24,33 % Ba.

α Orthocymol-sulfonsaures Kupfer.

Das Kupfersalz der α Säure wurde aus dem entsprechenden Barytsalz durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts mittelst schwefelsauren Kupfers dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt sehr undeutlich in feinen Nadeln, die sich zudem sehr schwierig nur bei so starker Concentration der wässerigen Lösung, bis diese in der Wärme dickflüssig wird, beim Erkalten bilden. Beim weiteren Trocknen des Salzes ballen sie sich wieder zu einer amorph erscheinenden, schön hellgrünen Masse zusammen.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz im Thermostat erhitzt. Bei ca. 150°C ändert das Salz, jedoch ohne zu schmelzen, seine Farbe, dieselbe geht dabei aus hellgrün in schmutzig dunkelgrün über, und das Salz ist

dann wasserfrei und in dieser Form in Wasser etwas weniger leicht löslich.

I. 0,5387 gr. verloren bei 150°C. 0,0695 gr. H_2O, entsprechend 12,90 % H_2O.

II. 0,5894 gr. verloren ebenso 0,0763 gr. H_2O, entsprechend 12,947 % H_2O.

Die den gefundenen Zahlen annähernd gleiche Procentzahl 12,82 entspricht einem Krystallwassergehalt von vier Molekülen, es kommt somit dem Salz die Formel $(\mathbf{C_{10}H_{13}SO_3})_2\,\mathbf{Cu} + \mathbf{4H_2O}$ zu.

Beim vorsichtigen Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure hinterliessen:

I. 0,4692 gr. entwässertes Salz 0,0751 gr. CuO, entsprechend 0,060 gr. Cu, oder 12,79 % Cu.

II. 0,5131 gr. ebenso 0,0816 gr. CuO, entsprechend 0,0651 gr. Cu, oder 12,688 % Cu.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes $(C_{10}H_{13}SO_3)_2$ Cu : 12,97 % Cu.

β Orthocymol-sulfonsaures Kupfer.

Dieses Kupfersalz, auf gleiche Weise aus dem Barytsalz der β Säure dargestellt, wie das vorhergehende aus dem entsprechenden Salz der α Säure, bildet eine amorphe Masse, die in Wasser ebenfalls nahezu in jedem Verhältniss löslich ist, und über Schwefelsäure getrocknet, sich zu einem weissgrünen, stark hygroscopischen Pulver zerreiben lässt. Krystallisirt konnte dasselbe ebenfalls nicht erhalten werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt im Gegensatz zum Salz der α Säure in höherer Temperatur, geht aber wie dieses von weissgrün in schwarzgrün über. Die Löslichkeit in Wasser ändert sich hierbei scheinbar nicht.

An fester zurückgehaltenem, im Exsiccator nicht zu entfernendem Wasser verloren bei 130°C.:

I. 0,1752 gr. Salz 0,0124 gr., entsprechend 7,08 % H_2O.

II. 0,2484 gr. Salz bei 160°C. 0,0177 gr., entsprechend 7,13 % H_2O.

Ein Salz von der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2\,Cu + 2H_2O$ enthält 6,85 % H_2O.

Zwei Kupferbestimmungen des wasserfreien Salzes, wie beim Salz der α Säure ausgeführt, führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1628 gr. Salz hinterliessen 0,026 gr. CuO, entsprechend 0,0207 gr. Cu, = 12,715 % Cu.

II. 0,2307 gr. Salz hinterliessen 0,0378 gr. CuO, entsprechend 0,0302 gr. Cu, = 13,09 % Cu.

Die Formel verlangt wie oben 12,97 % Cu.

α Orthocymol-sulfonsaures Blei.

Zur Darstellung der Bleisalze wurden aus den Barytsalzen die Sulfonsäuren durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und die schwefelsäurehaltigen Lösungen der Sulfonsäuren mit reinem, kohlensaurem Blei neutralisirt.

Das Salz der α Säure krystallisirt sehr gut in glänzenden Blättchen, die ähnlich dem Barytsalz sternförmig vereinigte, jedoch weniger regelmässig erscheinende Aggregate bilden. Die Löslichkeit ist ungefähr dieselbe, wie die des Barytsalzes.

0,2182 gr. schwefelsäuretrocknes Salz wurden im Thermostat bei 150°C., bei welcher Temperatur sich das Salz leicht zu bräunen anfängt, getrocknet und verloren dabei 0,0064 gr. H_2O, entsprechend einem Procentsatz von 2,933 % H_2O.

Für die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2\ Pb + H_2O$ berechnen sich 2,76 % H_2O.

Obige, nach Abzug des Wassergehaltes verbleibenden, 0,2118 gr. Salz hinterliessen nach vorsichtigem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure an schwefelsaurem Blei 0,1004 gr., dessen Bleigehalt von 0,0686 gr. für das wasserfreie Salz zu der Procentzahl 32,4 führt, während dieselbe sich theoretisch zu 32,7 berechnet.

β Orthocymol-sulfonsaures Blei.

Das Bleisalz der β Orthocymol-Sulfonsäure konnte ebenfalls, wie das Barytsalz und das Kupfersalz, nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es ist eine den letzteren beiden Salzen ähnliche, amorphe Masse, jedoch n einem so hohen Grade hygroscopisch, dass es unmöglich schien, dasselbe auf etwa zurückgehaltenen Wassergehalt zu prüfen. Eine Bleibestimmung des bei 150°C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes, bei welcher

Temperatur dasselbe unter Bräunung schmilzt, ergab folgende Zahlen:

0,4213 gr. hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1994 gr. $PbSO_4$, entsprechend 0,1362 gr. Pb, oder 32,33 % Pb.

α Orthocymol-sulfonsaures Kali.

Das Kalisalz der α Säure, durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Kali zur Lösung des Barytsalzes dargestellt, krystallisirt sehr schön in zu Gruppen vereinigten, wenig glänzenden, rhombischen Blättchen. In Wasser ist dasselbe leicht löslich.

100 Theile bei 16°C. gesättigter Lösung hinterliessen nach dem Verdampfen des Wassers:

I. 27,6 Theile trocknes Salz.

II. 27,48 Theile trocknes Salz.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das lufttrockne Salz bei 170°C. getrocknet. Bei dieser Temperatur nimmt dasselbe, ohne zu schmelzen und ohne sich zu bräunen, ein constantes Gewicht an.

Es verloren:

I. 0,7098 gr. Salz 0,025 gr. H_2O, entsprechend 3,52 % H_2O.

II. 0,8015 gr. Salz 0,0267 gr. H_2O, entsprechend 3,33 % H_2O.

Das Salz der α Säure ist demnach nach der Formel $\mathbf{C_{10}H_{13}SO_3K + {}^1/_2H_2O}$ zusammengesetzt, welche 3,45 % H_2O voraussetzt.

Für die Kalibestimmung wurde das entwässerte Salz mit concentrirter Schwefelsäure geglüht; es hinterliessen:

I. 0,6848 gr. Substanz 0,2348 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,1054 gr. K, oder 15,39 % K.

II. 0,7748 gr. Substanz 0,2650 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,199 gr. K, oder 15,36 % K.

Das wasserfreie Salz enthält 15,51 % K.

β Orthocymol-sulfonsaurer Kalk.

Von den beiden Kalksalzen wurde nur das der β Säure durch Freimachen der letzteren aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure und Neutralisation mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Dasselbe verhält sich in allen seinen physikalischen Eigenschaften dem Barytsalz der β Säure ganz analog.

Das in Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz fing bei 170°C. an, sich zu bräunen, und verloren dabei:

I. 0,5786 gr. 0,0218 gr. H_2O, entsprechend 3,77 % H_2O.

II. 0,4139 gr. 0,0157 gr. H_2O, entsprechend 3,783 % H_2O.

Zwei Moleküle Wasser sind demnach im Salz fester gebunden; es ergiebt sich daraus die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$, aus der sich 3,72 % H_2O berechnen.

Das wasserfreie Salz, zur Bestimmung des Kalkgehalts mit Schwefelsäure geglüht, gab in zwei Analysen:

I. 0,5568 gr. Salz 0.1684 gr. Ca SO_4, entsprechend 0,0496 gr. Ca, oder 8,550 % Ca-

II. 0,3982 gr. Salz 0,1185 gr. Ca SO_4, entsprechend 0,0348 gr. Ca, oder 8,398 % Ca.

Der aus der obigen Formel abgeleitete Kalkgehalt des wasserfreien Salzes beträgt 8,264 % Ca.

β Orthocymol-Sulfonchlorid und Amid.

Zur Darstellung des Sulfonchlorids wurde das Barytsalz der β Orthocymol-Sulfonsäure im offenen Schälchen mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, und Letzteres so lange in kleinen Portionen hinzugesetzt, als noch eine Einwirkung bemerklich war.

Das nur schwefelsäuretrockne Salz reagirt mit dem Phosphorpentachlorid sofort unter ziemlicher Erwärmung; ist ersteres jedoch zuvor bei höherer Temperatur getrocknet worden, so tritt die Einwirkung erst nach längerem, heftigem Reiben ein, wie es scheint durch eine geringe Menge absorbirter Feuchtigkeit eingeleitet und befördert. Die Masse nimmt während der Reaktion eine teigartige, halbflüssige Consistenz an und scheidet reichlich Salzsäuregas aus. Nachdem ein Ueberschuss über die berechnete Menge an Phosphorpentachlorid hinzugesetzt und verrieben war, wurde das Reaktionsprodukt mit Aether ausgelaugt, und die vom ungelösten Chlorbaryum abgegossene Lösung einige Zeit mit Wasser, zur Zersetzung von etwa gelöstem Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, geschüttelt und dann mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Nachdem der Aether abdestillirt war, blieb eine ölartige, braun gefärbte Flüssigkeit zurück, die einen

intensiven, holunderblüthenartigen, zum Brechen reizenden Geruch besitzt und in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Die durch Thierkohle entfärbte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz konnte für sich nicht destillirt werden, da dieselbe sich beim Erhitzen unter starkem Aufschäumen dunkler färbt und zu zersetzen scheint. Auch war die Ausbeute im Ganzen eine sehr geringe.

Zur Bestimmung des Körpers, dessen Bildung folgende Formel veranschaulicht:

$$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 2PCl_5 = 2C_{10}H_{13}SO_2Cl + BaCl_2 + 2POCl_3$$

habe ich aus demselben durch Einleiten von Ammoniak in die aetherische Lösung das Sulfamid dargestellt. Die Reaktion geht leicht von Statten; es scheidet sich Chlorammonium aus, während das Amid in Lösung bleibt. Der Process wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_{10}H_{13}SO_4Cl + 2NH_3 = C_{10}H_{13}SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein weisser, krystallinischer Körper mit einer geringen Menge einer ölartigen Masse, welche die Krystallisation zu hindern schien, zurück. Letztere wurde durch Auswaschen mit sehr kleinen Mengen Alkohol entfernt, und der zurückbleibende, weisse Körper zunächst aus Aether umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die darin, wie auch in Alkohol, sehr leicht lösliche Substanz in kleinen, regelmässige Rhomben bildenden, glänzenden Blättchen ab.

In Wasser ist das Amid viel schwerer, in kaltem fast nicht, in heissem erst bei längerem Kochen all-

mählig löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung fällt dasselbe beim Erkalten zunächst als Emulsion aus, die sich bei längerem Stehen unter Bildung von mehrere Centimeter langen, äusserst feinen, sehr leicht zerbrechlichen, glänzenden Nädelchen klärt. Diese Nadeln, die mir nach zweimaligem Umkrystallisiren ein genügend reines Produkt zu sein schienen, habe ich für die Analyse des Körpers benutzt. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 101°C.

Zwei volumetrische Stickstoffbestimmungen hatten das Ergebniss wie folgt:

I. 0,2993 gr. Substanz gaben bei
20°C. Zimmertemperatur,
737,2 mm Barometerstand,
113 mm Quecksilbersäule,
und 17,396 mm Tension der Wasserdämpfe,
22 cc. = 0,0205 gr. Stickstoff, entsprechend 6,85 % N.

II. 0,3234 gr. Substanz gaben bei
24°C. Zimmertemperatur,
736 mm Barometerstand,
90 mm Quecksilbersäule
und 22 mm Tension der Wasserdämpfe
23,4 cc. = 0,02218 gr. Stickstoff, entsprechend 6,859 % N.

Obige Formel, nach welcher der Körper 6,572 % Stickstoff enhält, darf ich daher als richtig annehmen, und dadurch wird auch die für das Sulfonchlorid angegebene Formel bestätigt.

Aus der α Orthocymol-Sulfonsäure wurden wegen Mangel an Material das Chlorid und Amid nicht dargestellt.

Bei einer Vergleichung ihrer Derivate bieten die drei Isomeren, das Para-, das Ortho- und das von Claus und Stüsser dargestellte Metacymol bedeutende, sofort in die Augen fallende Verschiedenheiten dar. Die auffallendste Differenz finden wir bei der Betrachtung der freien Sulfonsäuren, von denen die der Para- und Meta-Verbindung gut krystallisiren, während die des Orthocymols flüssig sind.

Das Barytsalz der α Orthocymol-Sulfonsäure, dessen Löslichkeitsverhältnisse sich denen der entsprechenden Para-Verbindung nähern, unterscheidet sich durch dieselben bedeutend von dem viel schwerer löslichen α metacymol-sulfonsauren Baryt, während andererseits der Krystallwassergehalt mit dem des Letzteren übereinstimmt, und hier das Paraderivat eine characteristische Abweichung zeigt.

Bedeutendere Differenzen bieten ferner die Sulfonchloride und Amide. Unter den Chloriden stehen, was die Entstehungsbedingungen anbetrifft, die leicht darstellbaren Para- und Orthoderivate dem schwierig sich bildenden Metaderivat gegenüber, wogegen, was die Krystallisationsverhältnisse anbelangt, wieder das Orthoprodukt durch seine Eigenschaft, nicht zu krystallisiren, eine isolirte Stellung einnimmt.

Umgekehrt steht unter den Sulfamiden das der α Metacymol-Sulfonsäure durch dieselbe Eigenthümlichkeit für sich allein dar.

Weitere Arbeiten im hiesigen Laboratorium, welche die obigen isomeren Körper zum Vorwurf haben, dürften im Laufe der Zeit die Verschiedenheiten derselben noch schärfer definiren lassen.

Paracymol.	Metacymol.	Orthocymol.
Flüssig, Siedepunkt 175°C Spec. Gew. 0,873	Flüssig, Siedepunkt 176–177°C. Spec. Gew. 0,881.	Flüssig, Siedepunkt 181—182°C. Spec. Gew. 0,890.
Sulfonsäuren.		
α Säure tafelförmige Krystalle mit zwei Molekülen Wasser.	α Säure, β Säure } Blättchen oder Nadeln.	α Säure, β Säure } nicht krystallisirt.
Barytsalze.		
Salz der α Säure: längliche, dachförmig zugespitzte Blättchen mit drei Molekülen Krystallwasser Löslichkeit: in 100 Theilen bei 16°C. 2,503 Theile.	Salz der α Säure: hexagonale Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Löslichkeit: in 100 Theilen bei 17°C. 0,42 Theile. Salz der β Säure: leicht lösliche Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Löslichkeit: in 100 Theilen bei 16°C. 3,7 Theile.	Salz der α Säure: perlmutterglänzende Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Löslichkeit: in 100 Theilen bei 16°C. 2,09 Theile. Salz der β Säure: nicht krystallisirbar, hält 1½ Moleküle Wasser zurück. Löslichkeit: in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich.
Chloride.		
Leicht darstellbar, krystallisirt.	Bildet sich nur im zugeschmolzenen Rohr bei 140°C. Nadeln, Schmelzpunkt 175°C.	Ziemlich leicht darstellbar, bleibt flüssig.
Amide.		
Grosse dünne Blätter, Schmelzpunkt 112°C.	Nicht krystallisirt.	Feine Nadeln, Schmelzpunkt 101°C.

Am Schluss meiner Arbeit erlaube ich mir, einer angenehmen Pflicht nachzukommen, indem ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. **A. Claus** und Hofrath Dr. **L. v. Babo** für die mir während meiner hiesigen Studienzeit stets in freundlichster Weise gewährte Unterweisung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Freiburg im Breisgau, im August 1880.

H. Hansen.